Über Sulfide und Sulfine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Karl Ott

aus Ansbach.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Über Sulfide und Sulfine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Karl Ott

aus Ansbach.

ACAD. LAND BAT. KIEL

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Meiner Mutter.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. K. Hofmann, unter dessen Anregung und liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat von Baeyer, für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0129

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil.

Einleitung 9
Metallsulfine 11
Metallsulfosalze 15

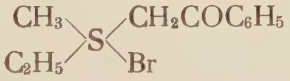
B. Experimenteller Teil.

Verbindungen der Metallhalogenide mit Alkylsulfiden:
a) Quecksilberalkylsulfinhalogenide 18
b) Alkylsulfid-Kupferhalogenide 19
c) Alkylsulfid-Eisenchloride 23
Tribenzylsulfinverbindungen 23
Gemischte Sulfine vermittels Ferrichlorid-Sulfinferrocyanide und Cobaltinitrite 29
Molekulargewichtsbestimmungen in Benzylsulfid als Lösungsmittel . . 34
Verbindungen der Metallchloride mit Sulfoxyden 36
a) Verbindungen des Eisenchlorides mit aromatischen Sulfoxyden . 36
b) Reaktionen des Thionylchlorides mit Metallen und Metallhalogeniden 37
Isomere Quecksilbersulfochloride 39
Rotes Ammoniummetasulfarsenit 42

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Im Jahre 1864 entdeckte v. Oefele die interessante Fähigkeit der Alkylsulfide mit Jodmethyl und -Äthyl beständige Sulfinjodide zu bilden, deren zugehörige Hydroxyde R_3SOH sehr starke Basen von alkaliähnlicher Natur sind. Die Annahme, dafs bei dieser Vereinigung das Schwefelatom der Sulfide aus der zweiwertigen Stufe in die vierwertige übergeht und demgemäfs in den Sulfinen drei Alkyle an Schwefel gebunden sind, der seinerseits ein Halogen oder sonst einen negativen Rest trägt, ist wohl niemals ernstlich in Frage gestellt worden, doch hat erst kürzlich Samuel Smiles[1]) den erforderlichen Beweis erbracht. Es gelang ihm, aus dem razemischen Gemisch des links- und rechtsdrehenden Methyl-Äthyl-Benzoylmethenyl-sulfinbromids



die beiden optisch aktiven Komponenten darzustellen und damit die Analogie mit den Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs zu beweisen Bis dahin konnte man die Sulfine auch als Einlagerungsverbindungen der Alkylsulfide mit zweiwertigem Schwefel zwischen die Teile des Halogenalkyls auffassen, entsprechend der Formel $R[R_2S]X$; denn die ausgeprägt salzartige Natur dieser Gebilde liefs sich auf dieselbe Ursache zurückführen wie die der Metallammoniake oder Metallaquosalze $M(NH_3)X$ bzw. $M(H_2O)X$, nämlich auf die

1) Journ. of Chem. Soc. London 77, S. 1174.

infolge der Einlagerung bewirkte Trennung des Halogens von seiner ursprünglichen Bindungsstelle. Aber die optische Aktivität gemischter Sulfine erfordert eine bestimmte feste Anordnung, eine räumliche Fixierung aller Komponenten in den Ecken eines Tetraeders, während zwischengelagertes Sulfid mit zweiwertigem Schwefel keinen tetraedrischen Bau zuläfst.

Wie die Alkylsulfine aus Alkylsulfid und Halogenalkyl entstehen, so bilden sich die Metallsulfine aus Alkylsulfid und Metallsalz in scheinbar ganz analoger Reaktion; dem Schema:

$$R_2S + RX = R_3SX$$

scheint bei den Metallsulfinen der Vorgang der Vereinigung:

$$R_2S + MeX = MeR_2SX$$

zu entsprechen, umsomehr als eben die Metalle mit ausgeprägter Fähigkeit, Schwefel zu binden, nämlich Platin, Kupfer, Quecksilber, Kadmium, sich hierzu am besten eignen.

Auch die Vereinigung von Metallsulfiden mit Metallhalogeniden zu Sulfohalogeniden zeigt Ähnlichkeit mit der Bildung der Sulfine aus Alkylsulfid mit Halogenalkyl, denn es entstehen nach der allgemeinen Gleichung:

$$\text{Metalläquivalent}_2S + \text{MetalläquivalentX} = \text{Metalläquivalent}_3SX$$

salzartige Verbindungen von grofser Beständigkeit.

Es ist nun der Zweck dieser Untersuchung, festzustellen, ob diesen äufserlich ähnlichen Vorgängen ein innerer Zusammenhang entspricht und ob insonderheit eine Erhöhung der Wertigkeit des Schwefelatoms von zwei auf vier so wie bei den Sulfinen auch bei den Metallsulfinen und Metallsulfohalogeniden anzunehmen ist. Dabei bot sich die Gelegenheit, bisher unzugängliche Sulfine darzustellen und näher zu untersuchen.

I.

Die Metallsulfine.

Nach den Arbeiten von Joergensen[1]) und Klason[2]) über die Platodisulfine erhält man aus Platinchlorürchlorkalium und Äthylsulfid drei Isomere[3]), für die Klason die folgenden Strukturformeln ableitete:

α-Chlorür: $Ae_2S{=}Pt\begin{matrix}{-}Ae_2SCl\\{-}Cl\end{matrix}$;

β-Chlorür: $Pt\begin{matrix}{-}Ae_2SCl\\{-}Ae_2SCl\end{matrix}$;

γ-Chlorür: $\begin{matrix}Ae_2S{=}\\Ae_2S{=}\end{matrix}Pt\begin{matrix}{-}Cl\\{-}Cl\end{matrix}$; dabei ist $Ae_2S = (C_2H_5)_2S$.

Diesen Formeln entsprechend ist das Verhalten der drei Verbindungen gegen Silbernitrat und Merkaptan. Das α-Chlorür reagiert mit alkoholischem Silbernitrat nur unter Austausch des am Sulfid sitzenden Chloratoms, das β-Chlorür sofort unter Ausfällung der beiden Chloratome, das γ-Chlorür dagegen setzt sich nur sehr langsam mit Silbernitrat um. Beim α-Chlorür tritt mit Merkaptan nur das am Platin sitzende Chlor in Reaktion, im β-Chlorür läfst sich kein, im γ-Chlorür lassen sich beide Chloratome leicht durch den Merkaptanrest ersetzen.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch Messungen der Leitfähigkeit, indem nur die von Platin durch Alkylsulfid getrennten Chloratome als Jonen auftreten können, da mit wachsender Entfernung vom Zentralatom die Bindungsfestigkeit ab-, die elektrolytische Dissoziation und damit das Leitvermögen zunimmt.

Wenn nun auch diese Formeln ein richtiges Bild vom Verhalten der Blomstrand-Klasonschen Platoäthylsulfine geben, so bedürfen sie doch einer Korrektur insoferne, als die Anlagerung von Äthylsulfid an das Platinatom durch bestimmte Valenzeinheiten nicht anzunehmen ist; denn in den drei Isomeren würde die Wertigkeit des Platins von 2—6 wechseln, was ohne Reduktions- und Oxydationsvorgänge nicht wahrscheinlich ist, und sechswertiges Platin ist auch sonst nicht beobachtet worden. Man wird im Sinne der

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 153 und 25, 357.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Cesellsch. 28, 1493; Journ. f. prakt. Chem. 67/1.

3) Journ. f. prakt. Chem. 27, 161.

neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie[1]) Bindungen durch Nebenvalenz annehmen müssen:

α-Chlorür: $Ae_2S \cdots Pt\begin{matrix}—(SAe_2)Cl\\—Cl\end{matrix}$;

β-Chlorür: $Pt\begin{matrix}—(SAe_2)Cl\\—(SAe_2)Cl\end{matrix}$;

γ-Chlorür: $\begin{matrix}Cl—\\Cl—\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdots\cdots Ae_2S\\\cdots\cdots Ae_2S\end{matrix}$.

Während die Struktur der Platosulfinsalze hinlänglich erforscht ist, sind die Quecksilbersulfine bis jetzt nur mangelhaft untersucht worden. Zwar kennt man die Salze

$HgCl_2 . (CH_3)_2S$ [2]); $HgJ_2 . (CH_3)_2S$ [2]);
$HgCl_2 . S(C_2H_5)_2$ [2]); $HgJ_2 . S(C_2H_5)_2$ [2]);
$HgCl_2 . (C_7H_7)_2S$; $HgJ_2 . (C_7H_7)_2S$ [3]);

allein die vorhandenen Angaben lassen die Frage vollkommen unberührt, ob diese Sulfine als Einlagerungs- oder als Anlagerungsverbindungen gelten sollen.

Wenn Einlagerung erfolgt, so mufs wie bei den β-Platosulfinen $Pt\begin{matrix}—(SAe_2)X\\—(SAe_2)X\end{matrix}$ eine Lostrennung des Halogens vom Metall eintreten und damit die Beweglichkeit bis zur Jonenbildung erhöht werden. Ich fand, dafs die Verbindung von Quecksilberjodid mit Äthylsulfid $HgJ_2 . (C_2H_5)_2S$ in Aceton ein viel gröfseres elektrisches Leitvermögen besitzt als Quecksilberjodid und selbst Quecksilberchlorid im gleichen Lösungsmittel.

Darnach ist anzunehmen, dafs Äthylsulfid sich zwischen Quecksilber und Jod eingelagert hat im Sinne der Formel $J—Hg—[S(C_2H_5)_2] . J$. Dafür spricht auch die Tatsache, dafs in den Fällen, wo das Quecksilber an unbewegliche negative Teile gebunden ist, wie im Sulfid oder im Cyanid, keine Verbindung mit Äthylsulfid zustande kommt. Rotes und schwarzes Quecksilbersulfid verhalten sich gegen organische Sulfide vollkommen indifferent;

1) Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Alfred Werner, Sammlung „Die Wissenschaft". Vieweg und Sohn.

2) Loir, Ann. 107, 234.
Smiles, Soc. 77, 164.

Quecksilbercyanid löst sich wohl in Methylsulfid und Äthylsulfid auf, kristallisiert aber unverbunden wieder aus, so daſs wohl eine lockere Anlagerung, nicht aber eine Einlagerung erfolgt sein kann.

Da nun die Vereinigung von Quecksilberchlorid oder -jodid mit Alkylsulfiden unter Einlagerung erfolgt im Sinne der Formel $XHg.S(C_2H_5)_2.X$, so liegt der Schluſs nahe, daſs auch hier wie bei den Sulfinen SR_3X das Schwefelatom vier Valenzen entfaltet. Ich fand aber, daſs selbst in alkoholischen Lösungen Silbernitrat, Merkaptan, Ammoniak oder Pyridin ohne faſsbare Zwischenprodukte sogleich zu denselben Stoffen führen, die auch aus Quecksilberchlorid oder -jodid allein entstehen. Die Bindung von Alkylsulfid zwischen Quecksilber und Halogen ist demnach nur locker und ein Austausch von X gegen Salpetersäurerest — im Sinne des Bildes $X.Hg.S(C_2H_5)_2.NO_3$ — ist nicht erreichbar, sondern das Sulfid wird losgetrennt und Quecksilbersalz kristallisiert an Silbersalz gebunden aus.

Wären die Quecksilbersulfinsalze wahre Analoga von Trialkylsulfinen im Sinne der Formel $X—Hg—\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{S}}}}—X$, also mit vierwertigem Schwefel, so sollte ein Austausch von Halogen gegen den Salpetersäurerest möglich sein und das Nitrat $X.Hg—\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{S}}}}—ONO_2$ entstehen.

Die Einlagerung von Sulfid in das Quecksilberchlorid oder -jodid löst demnach keine strikten Valenzen des Schwefels aus, sondern läſst nur auf Nebenvalenzen der Sulfide gegenüber Quecksilber und Halogen schlieſsen.

Ähnlich wie Quecksilberchlorid liefert auch Cuprichlorid und Cuprochlorid mit aliphatischen und aromatischen Sulfiden gut kristallisierte Verbindungen, z. B.:

Cuprichlorid-Äthylsulfid: $Cl—Cu.S(C_2H_5)_2.Cl$,
Cuprichlorid-Benzylsulfid: $Cl.Cu.S(C_7H_7)_2.Cl$,
Cuprochlorid-Äthylsulfid: $Cl.Cu.Cu.S(C_2H_5)_2.Cl$,
Cuprochlorid-Benzylsulfid: $Cl.(C_7H_7)_2S.Cu[(C_7H_7)_2S]_2Cl$,

von denen sich besonders die Cuproverbindungen durch groſse Beständigkeit auszeichnen.

Unbeständig hingegen sind die aus Eisenchlorid und Sulfiden zunächst entstehenden roten Produkte. Sie besitzen aber hervorragende Bedeutung für die Darstellung von rein organischen Sulfinen, da sie die Vereinigung von Alkylsulfiden und Halogenalkyl sehr wesentlich beschleunigen oder auch da ermöglichen, wo solche ohne die Gegenwart von Eisenchlorid nicht eintritt.

So gelang mit Hilfe von Ferrichlorid die Darstellung der Sulfine:

Triäthylsulfin: $(C_2H_5)_3SCl$,
Diäthyl-tertiärbutylsulfin: $(C_2H_5)_2C_4H_9SCl$,
Diäthylbenzylsulfin: $(C_2H_5)_2C_7H_7SCl$,
Dibenzyläthylsulfin: $(C_7H_7)_2C_2H_5SX$,
Dibenzyl-tertiärbutylsulfin: $(C_7H_7)_2C_4H_9SX$,
Dibenzyl-benzoylsulfin: $(C_7H_7)_2C_6H_5COSX$,
Tribenzylsulfin: $(C_7H_7)_3SX$.

Das letztgenannte Sulfin wurde in Form seiner beiden Eisenchloriddoppelsalze, die sehr gut kristallisieren: $(C_7H_7)_3SCl.Cl_3Fe$, Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid, und $[(C_7H_7)_3SCl]_2FeCl_3$, Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid, isoliert und daraus eine Reihe von charakteristischen Salzen dieses Sulfins hergestellt.

Die mit Eisenchlorid neu dargestellten oder leichter zugänglich gewordenen Sulfine untersuchte ich näher im Hinblick auf die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze.

Es ergab sich, dafs alle Sulfine mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung zum Teil sehr charakteristische Kristalle bilden, die teilweise so schwer löslich sind, dafs sie eine nahezu quantitative Abscheidung des Sulfins gestatten. Die niederen Glieder dieser Sulfinferrocyanide besitzen die Formel $(R_3S)_2H_2FeCy_6 + 2H_2O$, z. B. Trimethylsulfinferrocyanid $[(CH_3)_3S]_2H_2FeCy_6 + 2H_2O$, während den höheren sämtlich die Zusammensetzung $(R_3S)-FeCy_6H_3$ zukommt, z. B. Mono-triäthylsulfinferrocyanid $(C_2H_5)_3SH_3FeCy_6$, Dibenzyläthylsulfinferrocyanid $(C_7H_7)_2C_2H_5S.H_3FeCy_6$, Tribenzylsulfinferrocyanid $(C_7H_7)_3S.H_3FeCy_6$ etc.

Auch Kobaltinatriumnitrit erwies sich zum Teil zur Abscheidung der Sulfine brauchbar. So ist das Trimethylsulfinkobaltinitrit $[(CH_3)_3S]_3(NO_2)_6Co$ schwer, das Tribenzylsulfinkobaltnitrit $[(C_7H_7)_3S]_3(NO_2)_6Co$ unlöslich in Wasser. Ähnlich verhalten sich auch die Perchlorate dieser Sulfine.

Das Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid entsteht auch aus Eisenchlorid und Benzylsulfid allein. Bei dem Versuche, diese Oxydationswirkung zu erklären, gelangte ich unter anderem auch zu Verbindungen des Eisenchlorids mit Sulfoxyden, z. B. p-Tolylsulfoxyd-Ferrichlorid $(CH_3C_6H_4)_2SO \cdot FeCl_3$, Benzylsulfoxyd - Eisenchlorid $(C_6H_5CH_2)_2SO \cdot FeCl_3$. Diese Körper enthalten wie die Sulfinchlorid-Eisenchloridverbindungen vierwertigen Schwefel. Den Alkylsulfoxyden entsprechende Metallsulfoxyde Me_2SO, sowie Verbindungen derselben mit Metallhalogeniden zu gewinnen, gelang mir jedoch nicht.

II.

Metallsulfosalze.

Bekanntlich verbinden sich Schwefelquecksilber und auch Schwefelblei mit den Salzen dieser Metalle zu weifsen, gelben oder roten Sulfohalogeniden etc., wie $Hg_3S_2Cl_2 \cdot Pb_2SCl_2$, $Hg_3S_2(NO_3)_2$, $Hg_3S_2SO_4$.

Ich fand, dafs die Bildung der Quecksilbersulfosalze nur dann erfolgt, wenn das Halogen oder der Säurerest am Quecksilber eine gewisse Beweglichkeit besitzt. So vermag sich Quecksilbercyanid unter keinen Umständen mit Quecksilbersulfid zu vereinigen und Quecksilberjodid wie auch Quecksilberazetat reagieren nur sehr langsam, während Quecksilberchlorid ziemlich schnell und Quecksilbernitrat fast sofort auf Quecksilbersulfid wirken.

Ähnlich wie bei den Quecksilbersulfinsalzen hat man auch hier zunächst die Einlagerung von Sulfid zwischen Quecksilber und Säurerest anzunehmen im Sinne der Formel $X \cdot Hg \cdot (HgS)_nX$.

Nun hat schon Palm[1]) beobachtet, dafs aus schwarzem Schwefelquecksilber weifse Verbindungen $XHg(HgS)_2X$ entstehen, während Zinnober isomere rote Produkte lieferte. Aber Heumann[2]) bestritt die Existenz dieser roten Formen und hielt sie für ein Gemisch von weifsem Sulfochlorid mit unverändertem roten Zinnober. Ich untersuchte diese Verhältnisse genauer und gelangte aus rotem Zinnober und Quecksilberchloridlösung zu roten Präparaten, die auch bei der schärfsten von Herrn Dr. Steinmetz

1) Russ. pharm. Zeitschr. 1, 120, 149.
2) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1874, 1388.

ausgeführten mikroskopischen Prüfung sich völlig einheitlich erwiesen.

Die weifse und die rote Form des Quecksilbersulfochlorids sind isomer und gestatten den Schlufs, dafs die Verschiedenheit von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid nicht auf den amorphen und kristallisierten Zustand zurückgeführt werden darf.

Gegen die fast überall geltende Annahme, das schwarze Schwefelquecksilber sei deshalb schwarz gefärbt, weil es amorphe Struktur besitzt, der Zinnober aber verdanke seine rote Farbe der kristallinischen Ausbildung, spricht übrigens schon die Existenz von regulär kristallisiertem schwarzen Metacinnabarit; doch könnte man diesen mit dem trigonalen roten Cinnabarit für dimorph erklären ohne Verschiedenheit der molekularen chemischen Struktur. Aber man kennt auch neben dem schwarzen Natriumquecksilbersulfosalze $5HgS.R_2S+5H_2O$ ein gleich zusammengesetztes rotes Salz[1]) und mufs demgemäfs chemische Isomerie der Quecksilbersulfidverbindungen zulassen.

Wie die molekulare Verschiedenheit von schwarzem und rotem Schwefelquecksilber näher zu denken ist, bleibt freilich vorläufig noch unentschieden. Doch lassen die Zusammensetzung des roten Sulfochlorides, sowie die gröfsere Widerstandsfähigkeit des roten Zinnobers gegen Salpetersäure und seine hellere Farbe vermuten, dafs dem roten Molekül die einfache, geschlossene Struktur etwa im Sinne der Formel $Hg\begin{matrix}-S-\\-S-\end{matrix}Hg$ zukommt, dem schwarzen aber eine gröfsere Ausdehnung. Auch entsteht der rote Zinnober direkt aus solchen Quecksilberverbindungen, die an ein Quecksilberatom zwei Schwefelatome gebunden enthalten, z. B. aus $Hg\begin{matrix}-SC_2H_5\\-SC_2H_5\end{matrix}$, Quecksilbermerkaptid, $Hg\begin{matrix}-SSO_3Na\\-SSO_3Na\end{matrix}$, und $Hg\begin{matrix}-S-SO_3NH_4\\-S-SO_3NH_4\end{matrix}$ Quecksilbernatrium bzw. Quecksilberammoniumthiosulfat, wie überhaupt aus Verbindungen, die sich von der Säure $Hg\begin{matrix}-S-SO_3H\\-S-SO_3H\end{matrix}$ ableiten.

Das schwarze Sulfid dagegen bildet sich schliefslich immer aus Quecksilbersalzen, in denen nur ein Säurerest leicht beweglich ist. Z. B. fällt aus Quecksilberchloridlösung, welche die Jonen ClHg'Cl enthält, durch Schwefelwasserstoff zunächst weifses Sulfochlorid aus, dem die den Oxychloriden analoge Struktur

---

1) Ditte, Compt. rend. 98, 1271, 1380.

Cl—Hg—S—Hg—S—Hg—Cl zukommt. Sättigt man darauf mit Schwefelwasserstoff, so entsteht schwarzes Schwefelquecksilber, wobei kaum anzunehmen ist, dafs die vorhandene Kette vereinfacht wird, sondern es wird lediglich ein Austausch der beiden Chloratome gegen Schwefel erfolgen und so das komplizierte Molekül Hg—S—Hg—S—Hg zustande kommen.
└——S——┘

Wirkt auf dieses schwarze Schwefelquecksilber erneut Quecksilberchlorid ein, so werden dessen Chlorjonen das eine Schwefelatom wieder verdrängen und so das weifse Sulfochlorid Cl—Hg—S—Hg—S—Hg—Cl zurückbilden, was auch der Fall ist.

Läfst man die rote Form des Sulfochlorides jahrelang unter Quecksilberchloridlösung verweilen, dann geht sie in die weifse über, indem die Einlagerungsverbindung $Cl.Hg.(HgS)_2.Cl$ unter Verschiebung der Atome zur reinen Valenzverbindung

$$Cl.Hg.S—Hg.S.Hg.Cl$$

wird.

Bei den Versuchen aus Arsentrisulfid, das ebenfalls in zwei Modifikationen, einer gelben und einer roten, auftritt, ähnliche Verbindungen zu erhalten, gelangte ich zu einem intensiv rot gefärbten Körper, der als kompliziertes Ammoniummetasulfarsenit erkannt wurde und die Zusammensetzung $(NH_4)_2S.3As_2S_3$ besitzt. Er ist identisch mit dem von Nilson[1]) dargestellten gleich zusammengesetzten, aber kristallwasserhaltigen Produkte. Jedoch konnte ich den Quecksilbersulfochloriden analoge isomere Arsensulfochloride nicht erhalten.

1) Nilson, Journ. f. prakt. Chem. [1] 14, S. 34. Übrigens fehlen Angaben über diese Verbindung in den Handbüchern der anorganischen Chemie.

Experimenteller Teil.

I.

Verbindungen der Metallhalogenide mit Alkylsulfiden.

a) Quecksilberalkylsulfinhalogenide.

1. Zu den Versuchen wurde das Quecksilberchlorid-Äthylsulfid $HgCl_2(C_2H_5)_2S$ und das Quecksilberjodid-Äthylsulfid $HgJ_2(C_2H_5)_2S$ verwendet. Diese Salze wurden wie gewöhnlich durch Auflösung und Umkristallisieren aus Aceton rein erhalten. Da sie sich jedoch im trockenen Zustand nicht sehr beständig zeigten, untersuchte ich zunächst, ob sie denn in Lösung unzersetzt vorhanden seien. Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton ergaben für Quecksilberjodid-Äthylsulfid:

Ber. für $HgJ_2(C_2H_5)_2S$: M 542,0.
Gef.: M 538,6.

Ebenso für Quecksilberchlorid-Äthylsulfid:

Ber. für $HgCl_2 . (C_2H_5)_2S$: M 359,5.
Gef.: M 352, 354.

Gegen Silbernitrat in alkoholischer Lösung verhält sich Quecksilberjodid-Äthylsulfid wie Quecksilberjodid selbst. Es fällt eine Doppelverbindung von Quecksilberjodid mit Silbernitrat aus. Ganz dasselbe ist auch der Fall bei Quecksilberchlorid-Äthylsulfid.

Auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der Lösung des Quecksilberchlorid-Äthylsulfids weifses Präzipitat, aus der Lösung des Quecksilberjodid-Äthylsulfids eine Verbindung von Quecksilberjodid

mit Ammoniak, die nicht besonders beständig ist und Ammoniak leicht verliert. Ebenso wirkt Pyridin auf die beiden Quecksilbersalze lediglich ein unter Bildung von Verbindungen $HgCl_2 + 1$Pyridin und $HgJ_2 + 1$Pyridin.

Eine Untersuchung der Leitfähigkeit von Quecksilberjodid-Äthylsulfid in Aceton gab folgende Werte für Λ bei 25° C.:

$$\upsilon = 10;\ \Lambda = 0{,}846;$$
$$\upsilon = 20;\ \Lambda = 1{,}196;$$
$$\upsilon = 100;\ \Lambda = 2{,}364;$$

wobei Λ die molekulare Leitfähigkeit, υ die Anzahl der Liter Lösungsmittel bedeutet.

Eine Quecksilberchloridlösung in Aceton gibt nach Lasczinsky bei 17° folgende Werte für Λ:

$$\upsilon = 9{,}04;\ \Lambda = 0{,}279;$$
$$\upsilon = 18{,}08;\ \Lambda = 0{,}476;$$
$$\upsilon = 36{,}16;\ \Lambda = 0{,}734;$$

während die Leitfähigkeit von Quecksilberjodidlösungen in Aceton noch geringer ist.

2. Quecksilbercyanid wurde in Äthylsulfid gelöst. Aus der Lösung kristallisierte beim Einengen lediglich Quecksilbercyanid selbst aus, ebenso fiel aus der Äthylsulfidlösung beim Verdünnen nur das Quecksilbercyanid aus.

Schwarzes Quecksilbersulfid wurde während längerer Zeit mit Äthylsulfid am Rückflufskühler erhitzt, ohne dafs eine Umsetzung eintrat. Ebenso verhielt sich auch das rote Sulfid.

Die Quecksilbersulfinsalze sind daher Einlagerungsverbindungen. Die Einlagerung von Sulfid in das Quecksilberchlorid oder -jodid löst jedoch keine strikten Valenzen des Schwefels aus, sondern läfst nur auf Nebenvalenzen der Sulfide gegenüber Quecksilber und Halogen schliefsen.

b) Alkylsulfid-Kupferhalogenide.

1. Äthylsulfid-Kupferchlorür

$$Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$$

entsteht durch Auflösen von Kupferchlorür in Äthylsulfid und Ausfällen mit Chloroform. Zur Darstellung erhitzt man ein Molekül

Cu_2Cl_2 mit einem Molekül $(C_2H_5)_2S$ und der dreifachen Menge Alkohol zum Sieden und filtriert heifs von ungelöstem Chlorür ab; beim Erkalten scheiden sich weifse, anscheinend hexagonale Blättchen ab. Der Rest des Kupferchlorür-Äthylsulfides fällt aus der alkoholischen Lösung auf Ätherzusatz aus. Die Ausbeute beträgt ca. 95% der Theorie. Zur Reinigung kann man den Körper mehrere Male aus wenig heifsem Alkohol umkristallisieren, in dem er sich ohne Zersetzung auflöst. An der Luft hingegen verlieren die Kristalle etwas Äthylsulfid, auch durch längeres Erhitzen mit viel Alkohol tritt geringe Zersetzung ein.

Die Analyse gab auf die Formel $Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$ stimmende Werte.

0,1876 g Sbst. gef. CO_2 0,1177 g, gef. H_2O 0,06198 g,
0,2145 g Sbst. gef. AgCl 0,2141 g,
0,1759 g Sbst. gef. CuO 0,0971 g.

Ber. für $Cu_2Cl_2(C_2H_5)_2S$: C 17,07% H 3,55% Cl 24,67% Cu 44,06%.
Gef.: C 17,11% H 3,67% Cl 24,78% Cu 44,10%.

Löst man in der Siedehitze Kupferchlorür in Äthylsulfid auf, so erhält man beim Erkalten ein weifses Kristallpulver, das anscheinend mehr Äthylsulfid enthält als der Formel $Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$ zukommt. Die Analysen des kurz mit Äther gewaschenen Produktes schwankten zwischen $Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$ und $Cu_2Cl_2 . 2(C_2H_5)_2S$. Wahrscheinlich besitzt der unbeständige Körper die Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 . 2(C_2H_5)_2S$. Im Vakuum verliert er Äthylsulfid und geht in das beständigere Salz $Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$ über.

2. Benzylsulfid-Kupferchlorür.

$Cu_2Cl_2 . 3(C_7H_7)_2S.$

Dieser Körper bildet sich, wenn man zu einer Lösung von Benzylsulfid in Chloroform Cuprochlorid fügt. In Form von schönen glänzend weifsen Nadeln erhält man ihn, wenn man zu einer Lösung von drei Molekülen Benzylsulfid in Alkohol ein Molekül Cuprochlorid gibt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert der Körper aus, während der Rest auf Ätherzusatz ausfällt. Schmelzpunkt 97°.

0,2170 g Sbst. gef. CO_2 0,4789 g, gef. H_2O 0,1024 g,
0,2499 g Sbst. gef. CuO 0,0467 g,
0,2156 g Sbst. gef. AgCl 0,0727 g,
0,0836 g Sbst. gef. $BaSO_4$ 0,0693 g.

Ber. für $Cu_2Cl_2 . 3C_{14}H_{14}S$:
C 59,96% H 5,03% Cu 15,03% Cl 8,43% S 11,44%.
Gef.: C 60,19% H 5,24% Cu 14,96% Cl 8,34% S 11,66%.

Die Verbindung löst sich leicht in heifsem Alkohol, Amylalkohol und Eisessig und kann aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Die Konstitution ist wohl analog zu setzen dem Blomstrandschen Platinäthylsulfin: $Pt\begin{matrix}—SAe_2 . SAe_2Cl \\ —SAe_2 . SAe_2Cl\end{matrix}$ und müfste dann also den neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie entsprechend als Einlagerungsverbindung aufgefafst werden — $Cl . [(C_7H_7)_2S]Cu . Cu[(C_7H_7)_2S]_2Cl$ —, wozu auch die verhältnismäfsig grofse Leitfähigkeit, die Ausfällbarkeit des Gesamtchlors als Chlorsilber in alkoholischer Lösung und die Beständigkeit des Körpers stimmt.

Diesem sulfidreichsten Salze würde sich das unbeständige Cuprochlorid-diäthylsulfid anschliefsen. Wahrscheinlich besitzt es die symmetrische Form $Cl[(C_2H_5)_2S]Cu . Cu[(C_2H_5)_2S]Cl$, jedoch konnten wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung nähere Untersuchungen nicht gemacht werden. Dem beständigen Kupferchlorür-monoäthylsulfid $Cu_2Cl_2 . (C_2H_5)_2S$ mufs nach Analogie mit den Quecksilbersulfinsalzen die Struktur $Cl . Cu . Cu[S(C_2H_5)_2]Cl$ zukommen.

3. Cuprichlorid-Äthylsulfid.

Auch Verbindungen des Kupferchlorides $CuCl_2$ mit Alkylsulfiden kann man leicht darstellen. So bekommt man das Cuprichlorid-Äthylsulfid durch Auflösen von wasserfreiem Kupferchlorid in Äthylsulfid und Absaugen des überschüssigen Äthylsulfids im Vakuum über Phosphorpentoxyd in langen schwarzbraunen Nadeln, die aber aufserordentlich zersetzlich sind und leicht in Cuprosalz zerfallen. Beständiger wie diese Verbindung ist das jedenfalls analog zusammengesetzte

4. Cuprichlorid-Benzylsulfid.

$CuCl_2 . (C_7H_7)_2S$.

Zur Lösung von etwas mehr als ein Molekül Benzylsulfid in wasserfreiem Äther gibt man ein Molekül frisch dargestelltes Cuprichlorid und schüttelt dieses Gemisch 24 Stunden. Dabei tritt vollständige Umsetzung ein. Das entstandene Produkt bildet lange äufserst dünne bronzegelbe Nadeln, die sich filzartig zusammenballen. Die Verbindung ist in trockenem Zustande völlig beständig, zersetzt sich aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit rasch unter Abscheidung von Cuprosalz. In kaltem Alkohol, ebenso in den meisten anderen Lösungsmitteln ist das Salz schwer löslich.

0,2312 g Sbst. gef. CO_2 0,4072 g, H_2O 0,0872 g,
0,4157 g Sbst. gef. CuO 0,0954 g,
0,1397 g Sbst. gef. $BaSO_4$ 0,0951 g.

Ber.: C 48,18% H 4,19% Cu 18,24% S 9,19%.
Gef.: C 48,04% H 4,19% Cu 18,46% S 9,34%.

Der Körper besitzt also die Formel $CuCl_2 . C_{14}H_{14}S$.

Aus heifsen Lösungsmitteln konnte diese Cupriverbindung nicht umkristallisiert werden, da sie sich nur unter Zersetzung zum Cuprosalz auflöst. Aus den siedenden Lösungen in Alkohol, Eisessig oder Amylalkohol kristallisierte nach Abfiltrieren des ungelösten Rückstandes ein weifser Körper in schönen Nadeln aus, der, wie die quantitative Untersuchung sowie die Übereinstimmung des Schmelzpunktes zeigte, identisch war mit dem vorhin beschriebenen Cuprochlorid-Benzylsulfid.

Andererseits kann man aus dem Cuprosalz auch das Cuprichlorid-Benzylsulfid erhalten. Gibt man zu einer Lösung von Benzylsulfid in wenig Thionylchlorid eine Lösung von Kupferchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther I, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung von bronzefarbenem Cuprichlorid-Benzylsulfid. Diese Darstellung beruht auf der chlorierenden Wirkung von Thionylchlorid. Dieses wirkt auf Chlorüre ein wie ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefeldioxyd; aus Cuprochlorid und Thionylchlorid entsteht bei gewöhnlicher Temperatur unter Schwefeldioxydentwicklung Cuprichlorid; ebenso bildet sich aus Ferrochlorid Ferrichlorid.

Die leichte Zersetzung unter Bildung von Kupferchlorür nötigt zu der Annahme, dafs in dem Salze $CuCl_2 . C_{11}H_{14}S$ das eine Chlor

nicht mehr am Kupfer sitzt, denn die Beständigkeit von Cuprichlorid selbst ist eine erheblich gröfsere. Nimmt man nun analog den Verhältnissen beim Quecksilberjodid-Äthylsulfid an, dafs eine Einlagerung des Sulfides stattgefunden hat, so ist leicht einzusehen, dafs die Neigung zur Cuprosalzbildung wächst, wenn das eine Halogenatom vom Kupfer entfernt wird. Deshalb ist für das Kupferchlorid-Benzylsulfid die Struktur $ClCu.[C_{14}H_{14}S]Cl$ anzunehmen.

5. Verbindungen der Alkylsulfide mit Eisenchlorid.

Versetzt man eine absolut ätherische Lösung von Ferrichlorid mit Äthylsulfid oder Benzylsulfid, so färbt sich die hellbraune Lösung intensiv dunkelblutrot. Im Spektralapparat betrachtet, verschwinden auf Zugabe von Sulfid die für eine ätherische Lösung von Eisenchlorid charakteristischen Streifen in Orange zwischen 585—596 μμ und in Grünblau zwischen 510—521 μμ, wogegen die in Blauviolett bestehende Absorption eine Verbreiterung nach Grünblau erfährt. Diese Farbenänderung deutet nun an, dafs eine Reaktion vor sich gegangen ist. Das entstandene Produkt kann man freilich nicht isolieren, da es nur in der Lösung und da nicht lange beständig ist. Jedoch sind die aus Sulfid und Eisenchlorid entstehenden Körper besonders wichtig, weil sie eine glatte Bildung von Trialkylsulfinen vermitteln.

II.

Tribenzylsulfinverbindungen.

Benzyljodid verbindet sich mit Benzylsulfid nur sehr langsam zu Tribenzylsulfinjodid; nach 8—10stündigem Erhitzen gleicher Teile der genannten Verbindungen auf dem Wasserbade bekommt man nur in einer Ausbeute von wenigen Prozenten das Tribenzylsulfinjodid. Auch Benzylchlorid gibt mit Benzylsulfid selbst nach sechswöchentlichem Stehen oder nach längerem Erhitzen nur Spuren von Tribenzylsulfinverbindungen. Hingegen gelang es mir mit Hilfe von Eisenchlorid in guter Ausbeute Tribenzylsulfinsalze herzustellen.

1. Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid.

$$(C_7H_7)_3SCl.FeCl_3.$$

Man löst ein Molekül wasserfreies Eisenchlorid in möglichst wenig Äther und gibt dazu eine Lösung von ein Molekül Benzyl-

sulfid in ein Molekül Benzylchlorid; nach ganz kurzer Zeit beginnt eine reichliche Kristallabscheidung, die nach einer halben Stunde beendet ist. Zur Reinigung kristallisiert man den Körper aus Alkohol um. Schmelzpunkt 98,5°.

Parallel auslöschende Prismen; im konvergenten Licht ist ein schwarzer Balken sichtbar, daher monoklin. Die prismatische Ausbildung ist parallel der Symmetrieachse.

0,2113 g Sbst.: 0,3880 g CO_2,
0,2452 g Sbst.: 0,1122 g $BaSO_4$,
0,2585 g Sbst.: 0,2943 g AgCl,
0,2268 g Sbst.: 0,0359 g Fe_2O_3.

$C_{21}H_{21}SCl_4Fe$. Ber.: C 50,09% S 6,36% Cl 28,23% Fe 11,13%.
Gef.: C 50,08% S 6,28% Cl 28,18% Fe 11,07%.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Chloroform ergab normale Werte.

Berechnet für $C_{21}H_{21}SCl_4Fe$: 503.
Gefundenes Molekulargewicht: 483, 499,5.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther. Durch Wasser wird er bald in Eisenchlorid und Tribenzylsulfinchlorid zersetzt. Mit wenig Wasser wird die Hälfte des Eisenchlorides herausgenommen und es entsteht das orangerote Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid.

2. Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid.

$[(C_7H_7)_3SCl]_2FeCl_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten folgendermafsen: Zu der ätherischen Lösung von ein Molekül Eisenchlorid fügt man ein Molekül Benzylsulfid und etwas mehr als ein Molekül Benzylchlorid und läfst eine halbe Stunde stehen. Hierauf schüttelt man mit wenig Wasser durch, wobei sich sofort ein schön orangeroter ausgezeichnet kristallisierter Körper abscheidet. Sobald die Kristallabscheidung vorüber ist, saugt man sogleich ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach.

Rhombenförmige, dicktafelige Kristalle vom Rhombenwinkel ca. 98°, optisch zweiachsig, mit diagonaler Auslöschung. Die Symmetrieebene geht durch die kürzere Diagonale; senkrecht zur

Symmetrieebene liegt die Ebene der optischen Achsen. Stark glänzende Flächen. (Freundliche Mitteilung des Herrn Dr. Steinmetz.) Schmelzpunkt unregelmäfsig zwischen 97– 107° unter Zersetzung.

0,1908 g Sbst.: 0,4194 g CO_2, 0,0906 g H_2O,
0,3905 g Sbst.: 0,2197 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{42}S_2Cl_5Fe$. Ber.: C 59,74% H 4,98% S 7,60%.
Gef.: C 60,10% H 5,29% S 7,64%.

Ausbeute 80—90%.

Das Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid ist luftbeständig, wird aber durch Wasser binnen einiger Minuten in Eisenchlorid und Tribenzylsulfinchlorid gespalten. Chloroform nimmt die Hälfte des Tribenzylsulfinchlorides fort unter Bildung des hellgrünen Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorides.

Das Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid wurde auch erhalten durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine Lösung von Benzylsulfid in Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Darstellung gibt man zu einer Lösung von 10 g Benzylsulfid in 6—7 g Thionylchlorid nach und nach 4 g wasserfreies Eisenchlorid. Es entweicht Schwefeldioxyd und die Masse erwärmt sich stark. Wenn die Gasentwicklung vorüber ist, gieſst man die braune Flüssigkeit noch warm durch Glaswolle in eine Mischung von Alkohol und Äther. Alsbald scheidet sich dann aus der orangegelben Lösung, die von eventuell ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert ist, das Dis-Tribenzylsulfinchlorid-Ferrichlorid in ausgezeichneten Kristallen ab. Identifizierung durch Kristallform und Analyse.

0,1920 g Sbst.: 0,4189 g CO_2.

Ber.: C 59,74%. Gef.: C 59,51%.

Diese Darstellungsweise findet ihre Erklärung durch den folgenden Versuch:

Läfst man eine Lösung von Eisenchlorid und Benzylsulfid in Chloroform einige Zeit stehen, so fällt ganz allmählich ein Gemenge von Ferrochlorid und Mono-Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid aus. Noch rascher bildet sich aus Benzylsulfid und Eisenchlorid das Tribenzylsulfinsalz, wenn man als Lösungsmittel die gechlorten Äthane, wie Tetrachloracetylen, Trichloräthylen, Dichloräthylen etc. verwendet. Auf Ätherzusatz zu den Lösungen von Benzylsulfid und

Ferrichlorid in diesen Flüssigkeiten kristallisiert in ganz kurzer Zeit bereits neben Ferrochlorid das Monosalz aus. Charakteristisch ist hier wieder der Einfluſs des Lösungsmittels, da aus einer rein ätherischen Lösung nur nach Tagen das Tribenzylsulfinsalz ausfällt.

Bei dieser Reaktion setzt sich zuerst ein Teil des Eisenchlorides mit einem Teil des Benzylsulfides um unter Bildung von Benzylchlorid, Eisenchlorür und Schwefel. Das Benzylchlorid liefert dann mit dem noch übrigen Eisenchlorid-Benzylsulfid alsbald Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid.

Ist nun Thionylchlorid zugegen, so wirkt dies scheinbar auf Benzylsulfid unter Benzylchloridbildung ein, da ja das Ferrichlorid dabei unverändert bzw. an Tribenzylsulfinchlorid gebunden wieder gewonnen wird. Allein dies ist nur scheinbar der Fall, denn tatsächlich regeneriert das Thionylchlorid lediglich das Ferrichlorid aus dem gebildeten Eisenchlorür, während es Benzylsulfid selbst gar nicht angreift. Auch bei wochenlangem Stehenlassen von Thionylchlorid mit Benzylsulfid läſst sich keine Veränderung des Benzylsulfides konstatieren, und auch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Kupferchlorür und Benzylsulfid äuſsert sich nur in der Bildung von Cuprisalz, ohne das Benzylsulfid zu verändern.

Die beiden Eisenchloridsalze dienten zur Darstellung einer Reihe von Tribenzylsulfinsalzen.

3. Tribenzylsulfinchloroplatinat.

$$[(C_7H_7)_3S]_2PtCl_6.$$

Wie mit den wässerigen Sulfinsalzen liefert Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure auch mit dem bisher unbekannten Tribenzylsulfinchlorid ein charakteristisches Salz. Versetzt man nämlich die wässerige Lösung der Tribenzylsulfinchlorid-Eisenchlorid-Verbindungen mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, so fällt sofort ein rötlich-weifses Kristallpulver aus, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. In Wasser ist es praktisch unlöslich. Schmelzpunkt 186°.

0,1901 g Sbst.: 0,0945 g $BaSO_4$,
0,2736 g Sbst.: 0,0528 g Pt.

$C_{42}H_{42}S_2PtCl_6$. Ber.: S 6,29% Pt 19,13%.
Gef.: S 6,84% Pt 19,23%.

4. Tribenzylsulfinjodid.

$(C_7H_7)_3SJ$.

Versetzt man die durch Ammoniak oder Natriumkarbonatlösung im geringen Überschufs von Eisen befreiten, wässerigen Tribenzylsulfinsalzauszüge mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumjodid, so scheidet sich daraus ein weifser, an der Luft bräunlich werdender Niederschlag ab, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Schmelzpunkt 175°.

0,2260 g Sbst.: 0,4543 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{21}H_{21}SJ$. Ber.: C 54,54% H 4,545%.
Gef.: C 54,82% H 4,70 %.

Tribenzylsulfinjodid ist leicht löslich in Chloroform, zerfällt aber in der Chloroformlösung zum Teil in Benzylsulfid und Benzyljodid; mit Benzol erwärmt, erleidet es einen gleichen Zerfall.

5. Tribenzylsulfinsulfat

$[(C_7H_7)_3S]_2SO_4$

erhält man, wenn man die durch Ammoniak von Eisen befreite Tribenzylsulfinsalzlösung mit 15% Schwefelsäure versetzt, als durchsichtige, kleine rechtwinklige Täfelchen von lebhafter Doppelbrechung und diagonaler Auslöschung. Schmelzpunkt 182,5°. Dabei entsteht eine rotviolette Schmelze.

0,2134 g Sbst. gef. $BaSO_4$ 0,1484 g.

Ber.: S 9,48%. Gef.: S 9,57%.

Mittels Bä ist aus der wässerigen Lösung das SO_4'' vollständig ausfällbar. Die rotviolette Farbe des geschmolzenen Salzes ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Benzylsulfoxyd als Zersetzungsprodukt zurückzuführen, da dieses mit konzentriertem H_2SO_4, mit Phosphoroxychlorid und -pentoxyd die gleiche Färbung liefert. Überhaupt geben aromatische Sulfoxyde mit diesen wasserentziehenden Mitteln samt und sonders rote bis blaue Farbreaktionen, die, was Aussehen und Spektrum anbelangt, Ähnlichkeit mit den später zu beschreibenden Eisenchlorid-Sulfoxydverbindungen haben. Aliphatische Sulfoxyde und Sulfine zeigen diese Reaktion nicht.

6. Tribenzylsulfinperchlorat

$$(C_7H_7)_3SClO_4$$

erhält man aus der wässerigen, mittels Soda vom Eisen befreiten Tribenzylsulfinlösung mit Überchlorsäure. Kleine weifse, im Wasser fast unlösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 186°, die beim Erhitzen sich ohne Verpuffung zersetzen.

7. Tribenzylsulfinferrocyanid.

$$(C_7H_7)_3SFeCy_6H_3.$$

Versetzt man die Tribenzylsulfinlösung mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung, so entsteht sofort ein rein weifser Niederschlag, der aufserordentlich feinpulverig ist. Er läfst sich mit Wasser, Alkohol und Äther waschen und stellt dann nach dem Trocknen ein vollkommen beständiges Produkt dar. Zersetzt sich bei 180° ohne zu schmelzen.

0,3150 g Sbst.: 0,0503 g Fe_2O_3, 0,1460 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{24}N_6FeS$. Ber.: Fe 10,71% S 6,15%.
Gef.: Fe 11,18% S 6,34%.

Das Tribenzylsulfinferrocyanid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

8. Cobaltitribenzylsulfinnitrit

$$Co[NO_2]_6[S(C_7H_7)_3]_3$$

fällt aus einer eisenfreien Tribenzylsulfinlösung als gelber, sehr feinpulveriger, anscheinend amorpher Niederschlag auf Zusatz von Cobaltinatriumnitrit. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Hinterlassung von Kobaltoxyduloxyd.

0,2386 g Sbst. gef. Co-Metall 0,0110 g.

Ber. für $(Co[NO_2]_6)[S(C_7H_7)_3]_3$: Co 4,64%.
Gef.: Co 4,59%.

Aufserdem gibt das Tribenzylsulfin noch eine Anzahl schwer löslicher Salze, wie Pikrat, Chromat, Ferricyanid etc., die aber alle nicht in erkennbaren Kristallen zu erhalten waren.

III.

Gemischte Sulfine mittels Ferrichlorid. — Sulfinferrocyanide und Cobaltinitrite.

Wie Tribenzylsulfinchlorid, so lassen sich ganz allgemein Sulfine mit Hilfe von Eisenchlorid herstellen, solange einfach chlorierte aliphatische Verbindungen verwendet werden. Chlorbenzol, Chloroform, Äthylenchlorid, Acetylentetrachlorid, Hexachloräthan versagen.

Die Sulfine wurden nach Entfernung des Eisens mit verdünntem Ammoniak oder Sodalösung in Form ihrer sauren Ferrocyanide isoliert. Diese Ferrocyanide besitzen bei den Anfangsgliedern der Sulfinreihe die Zusammensetzung $[R_3S]H_2 . FeCy_6 + 2H_2O$, bei den höheren die Formel $[R_3S]H_3FeCy_6$. Die niederen Ferrocyanide sind aus heifsem Wasser umkristallisierbar, die höheren sind unlöslich oder sehr schwer löslich.

1. Darstellung von Dibenzyl-benzoylsulfinferrocyanid

$$FeCy_6H_3SCOC_6H_5(C_7H_7)_2.$$

Zur Lösung von ein Molekül Benzylsulfid in absolutem Äther gibt man ein Molekül Benzoylchlorid und ein Molekül Eisenchlorid, läfst eine halbe Stunde stehen, fällt dann mittels verdünntem Ammoniak das Eisen aus und versetzt das Filtrat von Eisenhydroxyd mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung. Der sofort entstehende weifse Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0,1238 g Sbst.: 0,2752 g CO_2,
0,2140 g Sbst.: 0,0340 g N_2,
0,1618 g Sbst.: 0,0734 g $BaSO_4$, 0,0171 g Fe_2O_3.

Ber.: C 60,67% N 15,73% Fe 10,49% S 25,99%.
Gef.: C 60,63% N 15,90% Fe 10,58% S 26,11%.

Ebenso lassen sich auch die anderen Sulfinferrocyanide gewinnen. Benzylsulfid und Äthylsulfid wurden aufserdem mit Äthylbromid und Eisenbromid vereinigt. Die folgenden Ferrocyanide wurden hergestellt.

2. Dibenzyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid

$H_3FeCy_6 . S(C_7H_7)_2 . C_4H_9$

aus Dibenzylsulfid und Tertiär-Butylchlorid und Eisenchlorid.

0,2120 g Sbst.: 0,4427 g CO_2,
0,1734 g Sbst.: 27,0 ccm N_2 (1 ccm = 1,092 mg).

Ber.: C 56,91% N 16,60%.
Gef.: C 56,95% N 17,00%.

3. Dibenzyl-äthyl-sulfinferrocyanid

$H_3FeCy_6S(C_7H_7)_2C_2H_5$

aus Dibenzylsulfid und Äthylbromid mittels Eisenbromid. Weifses Pulver, wasserunlöslich.

4. Diäthyl-benzylsulfinferrocyanid

$H_3FeCy_6S(C_2H_5)_2C_7H_7$

aus Benzylchlorid und Äthylsulfid bei Gegenwart von Eisenchlorid.

0,1895 g Sbst.: 0,0404 g N_2,
0,2025 g Sbst.: 0,3840 g CO_2.

$FeCy_6H_3 . S . C_7H_7(C_2H_5)_2$. Ber.: N 21,21% C 51,51%.
Gef.: N 21,31% C 51,72%.

5. Diäthyl-tertiärbutylsulfinferrocyanid

$H_3FeCy_6S(C_2H_5)_2C_4H_9$

entsteht ebenfalls aus Äthylsulfid und Tertiär-Butylchlorid mit Hilfe von Eisenchlorid. In heifsem Wasser etwas löslich.

0,2147 g Sbst.: 0,3697 g CO_2,
0,2328 g Sbst.: 0,0543 g N_2.

Ber. für $FeCy_6H_3SC_4H_9 . (C_2H_5)_2$: C 46,41% N 23,20%.
Gef.: C 46,96% N 23,34%.

6. Triäthylsulfinferrocyanide.

Aus Äthylsulfid und Äthylbromid mittels Eisenbromid hergestellt. Dabei entstehen zwei Ferrocyanide, wenn man die Sulfinlösung mit Ferrocyankaliumlösung und Schwefelsäure versetzt.

a) $H_3FeCy_6S(C_2H_5)_3$ entsteht in geringer Menge bei Gegenwart eines starken Überschusses von Ferrocyanwasserstoffsäure. Schwer lösliches, weifses Kristallpulver.

0,0882 g Sbst. gef. CO_2 0,1368 g,
0,0828 g Sbst. gef. Fe_2O_3 0,0202 g.

$H_3FeCy_6 . S(C_2H_5)_3$. Ber.: C 43,12% Fe 16,77%.
Gef.: C 42,30% Fe 17,08%.

b) $H_2FeCy_6[S(C_2H_5)_3]_2 + 2H_2O$ bekommt man stets bei überschüssigem Sulfin und in schwach saurer Lösung. In heifsem Wasser leicht löslich und daraus umkristallisierbar. Rhombische Pyramiden.

0,2170 g Sbst. gef. Fe_2O_3 0,0369 g.

Ber. für $H_2FeCy_6[S(C_2H_5)_3]_2 + 2H_2O$: Fe 11,47%.
Gef.: Fe 11,80%.

Eine Kristallwasserbestimmung konnte wegen der geringen Beständigkeit der Verbindung gegen Hitze nicht ausgeführt werden.

7. Trimethylsulfinferrocyanid.

$FeCy_6H_2[S(CH_3)_3]_2 + 2H_2O$.

Dieser Körper wurde direkt aus Trimethylsulfinjodid und angesäuerter Ferrocyankalilösung dargestellt. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser sehr leicht löslich und kann daraus umkristallisiert werden. Schön ausgebildete rhombische Kristalle und zwar Kombination von Prisma und Pyramide.

0,1890 g Sbst. gef. Fe_2O_3 0,0385 g,
0,2143 g Sbst. gef. CO_2 0,2798 g.

Ber. für $FeCy_6H_2[S(CH_3)_3]_2 + 2H_2O$: Fe 14,06% C 35,64%.
Gef.: Fe 14,44% C 35,61%.

8. Cobaltitrimethylsulfinnitrit

$Co(NO_2)_6[S(CH_3)_3]_3$

wird erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Trimethylsulfinbromid mit einer essigsauren Kobaltinatriumnitritlösung versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung orangefarbener hexagonaler Kristalle, die in ihrem Habitus den Schneekristallen gleichen. Aus heifsem Wasser umkristallisierbar.

0,1774 g Sbst.: 0,0514 g $CoSO_4$ gef.,
0,1578 g Sbst.: 0,0164 g Co,
0,2170 g Sbst.: 0,1512 g CO_2 gef.

Ber. für $Co(NO_2)_6[S(CH_3)_3]_3$: Co 10,08% C 19,08%.
Gef.: Co 10,78, 10,34% C 19,01%.

Die Löslichkeit des Kobaltitrimethylsulfinnitrites beträgt 1:51 bei 18°.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde in 10 ccm der bei 18° völlig gesättigten Lösung der Kobaltgehalt bestimmt.

Gef.: 0,0199 g Co, 0,1910 g $Co(NO_2)_6[S(CH_3)_3]_3$ = 1,91%.

Die Kobaltinitrite des Triäthylsulfins und Diäthylmethylsulfins sind in Wasser leicht löslich. Die höheren Sulfine geben ziemlich schwer lösliche Kobaltinitrite.

Zum Vergleich mit den Sulfinsalzen wurden auch einige Ammoniumverbindungen herbeigezogen:

9. Cobaltitetramethylammoniumnatriumnitrit.

$$Co(NO_2)_6Na[N(CH_3)_4]_2.$$

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine konzentrierte Tetramethylammoniumbromidlösung mit einer gleichfalls konzentrierten Lösung von Kobaltinatriumnitrit versetzt. Es kristallisieren lange dünne Nadeln von orangebrauner Farbe aus, die in heifsem Wasser leicht löslich sind und beim Erkalten wieder ausfallen.

0,1296 g Sbst. gef. $CoSO_4 + Na_2SO_4$: 0,0564 g,
0,1975 g Sbst. gef. Co 0,0220 g.

Ber. für $Co(NO_2)_6Na[N(CH_3)_4]_2$: Co 11,48% Na 4,55%.
Gef.: Co 11,14% Na 5,78%.

Die grofse Differenz in der Natriumbestimmung erklärt sich durch die angewandte indirekte Bestimmungsmethode.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ergab sich zu 22,9 Teilen in 100 Teilen Wasser bei 26°.

3,5 ccm Lösung gaben 0,1295 g $CoSO_4 + Na_2SO_4$.

10. Tetramethylammoniumperchlorat

$$(CH_3)_4NClO_4$$

besteht aus hexagonalen Kristallen, die man beim Zusammengiefsen einer Lösung von Tetramethylammoniumsalz und Überchlorsäure

erhält. Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter starker Detonation ein. Der Körper ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

10 ccm einer bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0,1554 g $N(CH_3)_4ClO_4$, also löst sich das Tetramethylammoniumperchlorat in Wasser im Verhältnis 1,554:100.

Die Ähnlichkeit zwischen Ammoniumbasen und Sulfinen erstreckt sich auch auf die Doppelsalze derselben. Den Verbindungen $(CH_3)_4NJ \cdot J_2Hg$, $[(CH_3)_4NJ]_2J_2Hg$ entsprechen die Sulfinjodid-quecksilberjodide $(C_2H_5)_3SJ \cdot J_2Hg$ und $[(C_2H_5)_3SJ]_2HgJ_2$ in ihrem Verhalten, ebenso wie den Verbindungen $(CH_3)_4NJ_3$, $(CH_3)_4NCl_2J$, $(CH_3)_4NBr_2J$ die Sulfinsalze $(C_2H_5)_3SJ_3$, $(C_2H_5)_3SCl_2J$, $(C_2H_5)_3SBr_2J$ sowohl im Formelbild als in den Reaktionen gleichen. Da aber Stickstoff in diesen Körpern nicht mehr als fünfwertig sein kann, so mufs auch Schwefel in diesen Sulfinverbindungen vierwertig sein, weil nur vierwertiger Schwefel Ähnlichkeit zeigt mit fünfwertigem Stickstoff. Die eben angeführten Salze sind als Halogenosalze aufzufassen und zwar analog den Verbindungen $[HgJ_3]NH_4$, $[HgJ_4]K_2$ als $(CH_3)_4N[J_3Hg]$, $[(CH_3)_4N]_2[J_4Hg]$, $(C_2H_5)_3S[J_3Hg]$, $[(C_2H_5)_3S]_2[J_4Hg]$, $(CH_3)_4N[J_3]$, $(C_2H_5)_3S[Cl_2J]$ etc.

Den Quecksilberjodid-Alkylsulfinjodiden analog sind die Sulfinchlorid-ferrichloridkörper $(C_7H_7)_3S[Cl_4Fe]$ und $[(C_7H_7)_3S]_2[Cl_5Fe]$; sie enthalten vierwertigen, nicht sechswertigen Schwefel, wie ihn Smiles[1]) in den Quecksilberjodidalkylsulfinjodiden annahm, um die Bildung dieser Salze aus Alkylsulfid-Quecksilberjodid und Jodalkyl zu erklären, die eine ähnlich beschleunigte Reaktion, wie die Sulfinbildung aus Alkylsulfid-Eisenchlorid und Alkylchlorid, vorstellt.

Der Vorgang der Sulfinbildung mittels Eisenchlorid und analog Quecksilberjodid ist vielmehr in folgender Weise zu deuten:

Die unbeständigen Sulfid-Eisenchloride $Cl \cdot R_2S—FeCl_2$, bei denen man eben wegen dieser Unbeständigkeit Bindung durch Nebenvalenz annimmt, bilden in erster Phase eine Additionsverbindung von Alkylchlorid an das Sulfid-Eisenchlorid: $Cl \cdot R_2S—FeCl_2 \cdot ClR$, die dann, falls das Alkylchlorid Chlor locker gebunden enthält, sich umlagert, wobei die Nebenvalenzbindung durch Hauptvalenzbindung ersetzt wird: $Cl \cdot R_2S—FeCl_2 \cdot ClR = R_3SCl \cdot Cl_3Fe$.

---

1) Smiles und Holditch, Journ. of Chem. Soc. 77, 160; Zentralblatt 1907, S. 1322.

Dafür, dafs in erster Phase eine labile Anlagerung des Alkylhalogenids entsteht, spricht der Umstand, dafs sich die Alkylsulfid-Metallhalogenide leicht in Alkylchloriden, auch in solchen mit festgebundenem Chlor wie im Chloroform, lösen. Ferner wird nur so erklärt, warum gerade Quecksilberjodid und Eisenchlorid, die sich durch hohes Bindevermögen für Halogenide auszeichnen, mit Alkylsulfid und -halogenid unter Sulfinsalzbildung reagieren, was die meisten anderen Metallhalogenide nicht tun.

IV.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzylsulfid als Lösungsmittel.

Wie schon Werner[1]) zeigte ergeben die Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung in Methyl- und Äthylsulfid gröfstenteils normale Werte; damit in Übereinstimmung ist auch die meist geringe Leitfähigkeit, welche Metallhalogenidlösungen in diesen Sulfiden zeigen. Benzylsulfid verhält sich als Lösungsmittel ganz analog. Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzylsulfid liefern normale Werte, jedoch ist die Löslichkeit von Metallsalzen in dieser Substanz viel geringer als in den Sulfiden mit kleinerem Molekulargewicht. Die normalen Werte, welche die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, sind in Übereinstimmung mit den Betrachtungen Nernsts[2]) über die Fähigkeiten der Lösungsmittel, gelöste Stoffe in Jonen zu spalten. Denn zufolge der kleinen Dielektrizitätskonstante des Benzylsulfids — ich bestimmte sie nach der Anordnung von Drude zu 2,95 bei 18,5° — mufs die elektrische Dissoziation ebenfalls sehr gering sein. Tatsächlich findet man das Leitvermögen von Metallsalzlösungen in geschmolzenem Benzylsulfid auch sehr klein. In diesen Lösungen dürfen wir aber mit Sicherheit Verbindungen der Metallhalogenide annehmen mit den Sulfiden; denn ganz abgesehen davon, dafs durch Kristallisation aus diesen Lösungen Verbindungen der Sulfide mit den Halogeniden erhalten werden, sind diese Metallsulfinsalze auch in anderen Lösungsmitteln als ganzes Molekül vorhanden, wie aus der Molekulargewichtsbestimmung von

1) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. B. 15, 11.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. B. 13, 531.

$HgJ_2(C_2H_5)_2S$ in Aceton hervorgeht. Die Löslichkeit derartiger Verbindungen hängt offenbar auch mit dem Molekulargewicht des Sulfides zusammen, denn während sich Quecksilberchlorid, Kupferchlorür, Bleijodid leicht auflösen in Methyl- und Äthylsulfid, tun sie dies nicht mehr in dem hochmolekularen Benzylsulfid; diese Metallsalze setzen sich lediglich zu den in überschüssigem Benzylsulfid unlöslichen Verbindungen um: $HgCl_2.C_{14}H_{14}S$, $Cu_2Cl_2.3C_{14}H_{14}S$ etc.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bestimmte ich mittels Diphenylamin, das auch Werner zur Konstantenbestimmung in Äthylsulfid benützt hatte. — K = molekulare Erniedrigung pro 100 g Lösungsmittel, t = gef. Erniedrigung, G = Menge des Lösungsmittels, m = Menge der gelösten Substanz.

I. Diphenylamin:

G	m	t	K
30 g	0,0820 g	0,160°	99,51°
30 g	0,1462 g	0,291°	101,65°
30 g	0,2636 g	0,521°	100,60°

K = 100,65°

II. Molekulargewichtsbestimmung von Kuprichlorid:

$CuCl_2 = 134,0$ M = Mol.-Gew.

G	m	t	K	M gef.
30 g	0,1026 g	0,267°	100,65°	126,1
30 g	0,2284 g	0,547°	100,65°	133,2

M = 129,7

III. Molekulargewichtsbestimmung von Quecksilberjodid:

$HgJ_2 = 454$

G	m	t	K	M gef.
25 g	0,2680 g	0,242°	100,65°	446,2
55 g	0,5169 g	0,465°	100,65°	447,8

M = 447

Besser noch wie zur Bestimmung der Molekulargewichte anorganischer Körper dürfte sich Benzylsulfid für organische Verbin-

dungen eignen, da sich eine Reihe von organischen Salzen in Benzylsulfid löst. Infolge der grofsen molekularen Erniedrigung = 100,65, und dem bequem liegenden Schmelzpunkt ist Benzylsulfid als Lösungsmittel sehr brauchbar.

V.

Verbindungen der Metallchloride mit Sulfoxyden.

1. Verbindungen des Eisenchlorids mit aromatischen Sulfoxyden.

Verwendet man an Stelle von Aluminiumchlorid Eisenchlorid zur Darstellung des Di-p-Tolylsulfoxydes aus Toluol und Thionylchlorid, so erhält man zunächst eine zähe schwarze Masse, welche in Toluol und Ligroin unlöslich ist. Nach wiederholtem Auskochen mit Toluol wird der Körper fest und spröde und zeigt dann eine Struktur ähnlich wie Gufseisen. Die erhaltene Verbindung stellt eine Addition von Eisenchlorid an Di-p-Tolylsulfoxyd dar, nach Zersetzung des Körpers mit Natronlauge und Ausäthern erhält man daraus auch das Di-p-tolylsulfoxyd, das nach wiederholtem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Der Eisenkörper selbst schmilzt bei 60,5°.

0,1554 g Sbst.: 0,2456 g CO_2, 0,0511 g H_2O,
0,1265 g Sbst.: 0,0259 g Fe_2O_3,
0,1440 g Sbst.: 0,0834 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}SOFeCl_3$.

Ber.: C 42,75% H 3,56% S 8,12% Fe 14,21%.
Gef.: C 43,09% H 3,65% S 8,26% Fe 14,33%.

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt der Körper in Eisenchlorid und Tolylsulfoxyd, in Chloroform löst er sich ziemlich leicht auf mit intensiv rotvioletter Farbe; das Absorptionsspektrum zeigt zwei Absorptionsbanden in Rot und Orange bei 660—680 μμ und 518 bis 520 μμ, sowie in Blau nach Violett von 440 μμ ab vollkommene Absorption.

Ganz so wie Tolylsulfoxyd geben auch die übrigen Sulfoxyde mit Eisenchlorid Verbindungen. Aus äquimolekularen Mengen von Benzylsulfoxyd und Eisenchlorid entsteht ebenfalls ein in Chloroform leicht löslicher Körper, der aus dieser Lösung durch Abdunsten

erhalten wird. Das gleiche ist bei Phenylsulfoxyd der Fall, auch konnte ich die Phenylsulfoxyd-Eisenchloridverbindung aus Benzol, Thionylchlorid und Eisenchlorid darstellen.

Die Reaktion zwischen Thionylchlorid, Eisenchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen bietet ein gutes Mittel, um letztere in aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen nachzuweisen und abzuscheiden. So gelang mir der Nachweis von Toluol im Kahlbaumschen „Heptan aus Petroleum". Auf Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid in Thionylchlorid zum „Heptan" fällt nach einigen Minuten unter Trübung der Flüssigkeit ein rotviolettes Öl aus, das nach wiederholtem Extrahieren erstarrte und durch Schmelzpunkt und Analyse als p-Tolylsulfoxyd-Eisenchlorid erkannt wurde. Beim Nitrieren des käuflichen Heptans nach Markownikoff[1]) mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte entstand tatsächlich auch Dinitrotoluol in einer Ausbeute von 3,6%. Ebenso konnte ich mittels Thionylchlorid im Ligroin aromatische Bestandteile, wahrscheinlich Xylole, nachweisen, die als blauviolettes Öl sich absetzten und schliefslich erstarrten; im Petroläther fand ich unter den gleichen Bedingungen Benzol selbst.

2. Reaktionen des Thionylchlorids mit Metallen und Metallchlorüren.

Die Wirkungsweise des Thionylchlorides bei Oxydationsvorgängen ist gegeben durch die für seinen Zerfall aufgestellte Gleichung:

$$4SOCl_2 = S_2Cl_2 + 2SO_2 + 3Cl_2.$$

Daraus erklärt sich die Bildung von Cuprichlorid aus Cuprochlorid bzw. die Entstehung von Benzylsulfid-Cuprichlorid aus Kupferchlorür und Benzylsulfid mittels Thionylchlorid.

Es wäre nun auch denkbar, dafs Thionylchlorid zerfallen könnte in $SO + Cl_2$, und dafs zum Beispiel zweiwertige Metalle folgendermafsen auf Thionylchlorid einwirkten:

$$2Me + SOCl_2 = MeSO + MeCl_2, \text{ bzw. } 2Me + SOCl_2 = Me(MeSO)Cl_2,$$

---

1) Ann. d. Chem. 301/162.

allein die Spaltungen verliefen in Wirklichkeit nicht nach diesem Schema.

a) Metallisches Quecksilber, mit Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, gibt je nach den Mengenverhältnissen Quecksilbersulfochlorid oder Quecksilberchlorid und Schwefel neben Schwefeldioxyd.

b) Metallisches Eisen in Form von Blumendraht mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr erhitzt, liefert lediglich grofse Kristalle von wasserfreiem Eisenchlorid neben etwas Chlorschwefel und Schwefeldioxyd. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2Fe + 4SOCl_2 = 2SO_2 + S_2Cl_2 + 2FeCl_3.$$

Ein Überschufs von Eisen bewirkt die Bildung von Ferrochlorid neben Schwefel und Schwefeldioxyd.

$$2Fe + 2SOCl_2 = 2FeCl_2 + S + SO_2.$$

In der Kälte geht der Prozefs ganz in derselben Weise vor sich, nur weit langsamer. 4 g Ferrum reduetum reagieren mit überschüssigem Thionylchlorid innerhalb fünf Tagen bei beständigem Schütteln bei Zimmertemperatur im angegebenen Sinne.

c) Aluminium setzt sich mit Thionylchlorid je nach den Mengenverhältnissen verschieden um, jedoch wirkt selbst aktiviertes Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht ein, sondern erst bei Temperaturen von 180—200° im Einschmelzrohr. Bei Anwendung eines Überschusses von Aluminium erhielt ich hierbei Schwefeldioxyd neben einer roten zähflüssigen Masse, die aus Aluminiumchlorid und einer Verbindung $AlCl_3 . SO_2$ bestand; aufserdem war noch Aluminiumsulfid entstanden, das sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzte.

d) Wie Aluminium so reagieren auch Magnesium und Calcium nur in der Hitze mit Thionylchlorid, während sie bei gewöhnlicher Temperatur durch keinerlei Aktivierungsmittel zur Reaktion zu bringen sind. Weder durch Brom, noch durch Jod, noch durch Quecksilber, kurze oder lange elektrische Wellen, oder intensive Bestrahlung mit der Quecksilberlampe konnte die Passivität dieser Metalle überwunden werden.

e) Ein ganz interessantes Verhalten zeigt Schwefel gegen Schwefeldioxyd. Während nämlich Otto Ruff[1]) keine Einwirkung des Thionylchlorids auf Schwefel bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Einschmelzrohr zu beobachten vermochte, erhielt ich bei Temperaturen von 250—300° unter Anwendung von wenig Aluminiumchlorid eine glatte Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Schwefel. Im Einschmelzrohr zeigten sich nach fünfstündigem Erhitzen zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwerere braune, die bei 134° überdestillierte und Schwefelchlorür darstellte, und eine leichtere rotgefärbte, die als durch den Druck verflüssigtes Schwefeldioxyd erkannt wurde und beim Öffnen des Rohres stürmisch entwich. Die rote Farbe rührte von dem zugesetzten Aluminiumchlorid her. Die Umsetzung selbst war quantitativ nach der Gleichung:

$$2SOCl_2 + 3S = 2S_2Cl_2 + SO_2$$

verlaufen.

Nicht unerwähnt darf hier der Umstand bleiben, dafs das zu diesen Versuchen verwendete Kahlbaumsche Thionylchlorid in geringen Mengen Zinnchlorid enthielt, das sich allenfalls katalytisch an der Reaktion beteiligen konnte.

Isomere Quecksilbersulfochloride.

Nach den Angaben von Palm[2]), die mir leider nicht im Original vorlagen, sollen durch Schütteln von Lösungen von Quecksilbersalzen mit rotem Zinnober den weifsen Sulfochloriden isomere rote Produkte entstehen, während Heumann[3]) diese Körper für Gemische von unverändertem Zinnober mit weifsem Sulfochlorid hielt. Um nun festzustellen, ob tatsächlich Quecksilberchloridlösung auf schwarzes und rotes Sulfid verschieden einwirkt, schüttelte ich die ganz reinen frisch bereiteten Sulfide mit gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid längere Zeit, unter täglicher Erneuerung des Quecksilberchlorides. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und der Analyse unterzogen.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4453.
2) Russ. Pharm. Zeitschr. 1, 120, 149.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1874, 1388.

Rotes Sulfid, das während drei Tagen mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung geschüttelt wurde, setzte sich zu einem rotgefärbten Produkte um, das einen Chlorgehalt von 9,39% zeigte.

0,8423 g Sbst. gef. AgCl 0,3171 g, ber. Cl für $Hg_3S_2Cl_2$ 9,72%.

Unter dem Mikroskop zeigte sich die Substanz als rotes, von weifsen Partikelchen freies Pulver, das noch einige wenige deutlich erkennbare Zinnoberkriställchen enthielt, die sich aber durch ihre intensivere Farbe deutlich von der übrigen Masse unterschieden.

Eine zweite Probe, die durch achttägiges Schütteln mit überschüssigem Quecksilberchlorid erhalten wurde, zeigte noch lebhaft rote Färbung.

0,5917 g Sbst. gef. AgCl 0,2330 g, Cl 9,75%.

Für $Hg_3S_2Cl_2$ ber. Cl 9,72%.

Herr Dr. Steinmetz hatte die Freundlichkeit, die mikroskopische Untersuchung vorzunehmen. Es zeigten sich unter dem Mikroskope nur rote Teilchen; die Substanz erwies sich als absolut frei von weifsem Sulfochlorid, nur Zinnober in einer Menge von höchstens 0,1% war noch vorhanden. Nach einmonatlichem fortgesetztem Schütteln war der Körper noch stark fahlrot gefärbt, jedoch zeigten sich unter dem Mikroskop auch weifse Partikelchen mit den roten vermischt. Nach zirka einjährigem Behandeln mit Quecksilberchloridlösung endlich war das Pulver fast weifs geworden.

Durch längeres Erhitzen von Zinnober mit Quecksilberchloridlösung auf dem Wasserbade konnte kein völlig weifses Produkt erzielt werden, wie auch Heumann konstatierte.

Schwarzes Sulfid setzt sich unter den gleichen Umständen mit Quecksilberchloridlösung zu dem gewöhnlichen weifsen Sulfochlorid $Hg_3S_2Cl_2$ um, das nach zwei- bis dreitägigem Schütteln noch ganz schwache Graufärbung zeigte.

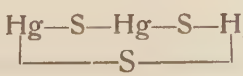
Die Reaktionen des roten Sulfochlorids sind mehrfach von denen des weifsen Salzes verschieden. Schon im Verhalten gegen Ammoniak besteht ein Unterschied. Eine 15proz. Ammoniaklösung färbt das weifse Sulfochlorid fast augenblicklich grauschwarz, während das rote Sulfochlorid allmählich rotbraun, dann braunrot und endlich ebenfalls schwarz wird. Mit verdünnter Natriumsulfidlösung behandelt, wird das weifse Sulfochlorid schwarz und behält auch bei längerem Schütteln diese Farbe bei, während das rote Salz nur

vorübergehend schwarz und schon nach 1—2 Minuten vollkommen in Zinnober umgewandelt ist. Zwar bildet auch das schwarze Sulfid in Natriumsulfidlösung suspendiert auf Zinnoberzusatz rotes Sulfid, aber dieser Vorgang beansprucht viel mehr Zeit.

Heumann führt an, dafs das rote Sulfochlorid noch Zinnober enthalte und glaubt dies daraus folgern zu können, dafs das auf Zusatz von Natronlauge schwarz gefärbte Pulver beim Auflösen in verdünntem Königswasser schwer lösliches rotes Sulfid zurücklasse. Durch Schütteln des mit kalter Natronlauge entstandenen schwarzen Produktes mit verdünntem Königswasser erhielt ich roten Zinnober in solcher Menge, dafs dieser nicht als Beimengung, sondern als Reaktionsprodukt aufgefafst werden mufs. Das mit dem roten isomere weifse Sulfochlorid wird durch Natronlauge schwarz gefärbt und dann von verdünntem Königswasser sofort gelöst. Die Rückbildung von rotem Zinnober aus dem mikroskopisch völlig einheitlichen roten Sulfochlorid nach der Einwirkung von Schwefelnatrium oder von Natronlauge und dann Königswasser beweist im Gegensatz zu Heumanns Annahme, dafs in dem roten Sulfochlorid die Moleküle des roten Zinnobers chemisch gebunden sind.

Die weifse und rote Form des Quecksilbersulfochlorides sind isomer und gestatten den Schlufs, dafs die Verschiedenheit von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid nicht auf den amorphen und kristallisierten Zustand zurückgeführt werden darf.

Zur Entstehung des schwarzen Quecksilbersulfides sei bemerkt, dafs dieses nur bei Gegenwart von Wasser oder sonst sehr stark dissoziierenden Flüssigkeiten zustande kommt. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid in trockenem Benzol, so erhält man nur das weifse Sulfochlorid, ebenso wie auch durch flüssigen Schwefelwasserstoff Quecksilberchlorid nur bis zum Sulfochlorid umgewandelt wird. Auch in wässerigen Lösungen entstehen aus Quecksilbersalzen und Schwefelwasserstoff zunächst weifse Sulfosalze, deren Struktur analog den Quecksilberoxychloriden ist, nämlich X—Hg—S—Hg—S—Hg—X, die aber infolge des dissoziierenden Einflusses des Wassers die beiden Säurereste gegen Schwefel austauschen und so schwarzes Quecksilbersulfid liefern, dem wir entsprechend folgende Konstitution beilegen:



Das rote Quecksilbersulfid kommt dann direkt zustande, wenn Quecksilber vorher an je zwei Atome Schwefel gebunden ist. So entsteht es beim trockenen Erhitzen von trithiokohlensaurem Quecksilber CS_3Hg und von Quecksilbermerkaptid $Hg{=}(SC_2H_5)_2$; ferner aus all den Thiosulfaten, die die Gruppe $Hg\begin{smallmatrix}-SSO_3H\\-SSO_3H\end{smallmatrix}$ enthalten, zum Beispiel $Hg(S_2O_3Na)_2$, $Hg(S_2O_3NH_4)_2$ etc. Auch fand Alvisi[1]) und konnte ich bestätigen, dafs Quecksilbermerkaptid mit verdünntem Schwefelammon sofort rotes Sulfid liefert, während das Chloromerkaptid erst schwarz und langsam rot wird, das Quecksilberchlorid hingegen lange schwarz bleibt.

Wahrscheinlich ist der rote Zinnober ein festgeschlossenes Molekül $Hg{<}^{S}_{S}{>}Hg$. Dem entspricht auch seine gröfsere Beständigkeit gegen Salpetersäure: Durch mehrtägiges Erhitzen von frisch bereitetem roten Sulfid mit 35proz. Salpetersäure wurde dieses nicht sichtbar angegriffen, und erwies sich frei von Sulfonitrat, während das schwarze Sulfid bereits nach einigen Stunden in das weifse Sulfonitrat umgewandelt wurde.

Beim Zusammentreffen von rotem Zinnober mit Quecksilberchlorid erfolgt eine Einlagerung im Sinne der Reaktion $Cl{-}Hg\,.\,Hg_2S_2\,.\,Cl$ ohne wesentliche Änderung des eingelagerten Zinnobermoleküls, das ja seine Farbe beibehält.

Wenn aber schwarzes Sulfid mit Quecksilberchloridlösung geschüttelt wird, dann wird das den Schlufs des Moleküls bildende Schwefelatom Hg—S—Hg—S—Hg (die beiden äußeren Hg über —S— verbunden) gegen zwei Chloratome ersetzt und damit das Gebilde so verändert, dafs die Farbe rein weifs wird.

Rotes Ammoniumsulfarsenit.

Bei meinen Versuchen, isomere Arsensulfochloride herzustellen, machte ich auch die Wahrnehmung, dafs aus ammoniakalischen Lösungen von gelbem Arsentrisulfid ein intensiv rotes Pulver ausfalle. Dieser Körper entsteht auch immer dann, wenn man im Laufe der Analyse Schwefelarsen mittels Ammoniak oder Ammon-

1) Alvisi, Atti dela academia Roma del Lincei 1906, 1897.

karbonat vom Filter löst, wobei sich der Rand des Filters rot färbt. Unter Umständen kann diese Färbung zur Vermutung, dafs Antimonsulfid vorliege, führen, jedoch unterscheidet sich der rote Arsenkörper vom Antimonsulfid durch seine Löslichkeit in Ammonkarbonat. Durch Salzsäure wird er nicht verändert.

Leitet man Luft durch eine Lösung von Arsentrisulfid in Ammoniak, so scheidet sich allmählich ein intensiv mennige- bis zinnoberrotes Pulver ab, das gegen verdünnte Salzsäure beständig ist und auch nach mehrtägigem Stehen unter rauchender Salzsäure seine Farbe nicht merkbar ändert. Ebenso entsteht die rote Verbindung aus Arsenik und Schwefelammonium beim freiwilligen Abdunsten.

Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermafsen:

Eine Lösung von Arsentrioxyd in etwas überschüssigem Ammonsulfid wird ca. 10 Minuten zum Sieden erhitzt bis eben eine rote Trübung auftritt. Dann filtriert man sofort ab. Aus dem erkalteten Filtrat scheidet sich ein intensiv rotes Pulver ab, das vor dem völligen Erkalten der Flüssigkeit, bei ungefähr 40°, abgesaugt wird. Unter dem Mikroskope in der Durchsicht gelbrote Sphärolithe. Nilson[1]) bekam den nämlichen Körper, aber mit vier Kristallwasser auf etwas anderem Wege. Die Zusammensetzung des Körpers ist normal die eines Sulfarsenites $(NH_4)_2S \cdot As_2S_3$, jedoch schwankt die Zusammensetzung je nach der Darstellungsweise zwischen $(NH_4)_2S \cdot 3As_2S_3$ und As_2S_3.

0,1759 g Sbst.: 0,2025 g $Mg_2As_2O_7$.
I. 0,1878 g Sbst.: 0,5336 g $BaSO_4$,
0,2109 g Sbst.: 0,0880 g NH_3.

Ber. für $[As_2S_3]_3 \cdot (NH_4)_2S$: As 55,83% S 39,70% NH_3 4,22%.
Gef.: As 55,88% S 39,02% NH_3 4,17%.

II. 0,1342 g Sbst.: 0,1600 g $Mg_2As_2O_7$. As 57,56%.
0,1892 g Sbst.: 0,5746 g $BaSO_4$. S 41,77%.

III. 0,2239 g Sbst.: 0,2754 g $Mg_2As_2O_7$, As 59,93%,
0,2014 g Sbst.: 0,5730 g $BaSO_4$, S 39,06%.

Ber. für As_2S_3: As 60,97% S 39,03%.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. [1] 14, S. 34.

Die fast ammoniakfreien Proben sind ebenfalls intensiv rot gefärbt. Sie kommen, was die Dichte anbelangt, dem gelben Arsentrisulfid ziemlich nahe: $D^{18,2}/_{4} = 3{,}41$; für As_2S_3 $D = 3{,}5$, während die ammoniakalische Probe I die Dichte $D = 2{,}67$ besafs.

Durch starken Druck geht die rote Farbe in Braunrot über, beim längeren Erhitzen auf 150° verliert der Körper alles Ammonsulfid und sintert zu einer roten Masse zusammen, die nach dem Zerreiben gelb wird und sich als Arsentrisulfid zu erkennen gab. Die Vermutung, dafs der rote, fast ammoniakfreie Körper rotes Arsentrisulfid sei, hat sich nicht mit Sicherheit bestätigen lassen, da zwar bei 150—160° sich auch das rote Ammonsulfarsenit in gelbes Arsensulfid verwandelt, ebenso wie das rote Arsensulfid in das gelbe; allein da dabei Zersetzung eintritt, ist der Schluſs nicht zwingend.

Die ammonsulfidreichste der analysierten Proben würde sich in die Reihe der Sulfosalze einreihen und zwar wäre sie als Verbindung $\begin{bmatrix} As_6S_9 \\ S \end{bmatrix}(NH_4)_2$ zu formulieren.

Lebenslauf.

Ich wurde am 20. Juni 1885 zu Ansbach als Sohn des dortselbst 1890 verstorbenen Kgl. bayerischen Oberleutnants Hermann Ott und seiner Gattin Josefine, geb. Eirisch, geboren. Nach Besuch der Volksschule zu Augsburg und der Gymnasien zu Augsburg (St. Stephan) und München (Maximiliansgymnasium) absolvierte ich letzteres im Jahre 1904.

Seit dem Wintersemester 1904/05 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, bestand im Mai 1906 am Laboratorium der Akademie der Wissenschaften das Verbandsexamen und im darauffolgenden Jahre das Doktorandum. Im Sommersemester 1906 war ich im genannten Laboratorium als Medizinerassistent und seit Oktober 1906 als Saalassistent in der anorganischen Abteilung daselbst tätig. Letztere Stelle bekleide ich zur Zeit noch.

München, im Juli 1908. Karl Ott.